

## PATENT COOPERATION TREATY

PCT

## NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner  
 US Department of Commerce  
 United States Patent and Trademark  
 Office, PCT  
 2011 South Clark Place Room  
 CP2/5C24  
 Arlington, VA 22202  
 ETATS-UNIS D'AMERIQUE  
 in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 17 May 2001 (17.05.01)	
International application No. PCT/JP00/06236	Applicant's or agent's file reference FP-6738PCT
International filing date (day/month/year) 13 September 2000 (13.09.00)	Priority date (day/month/year) 22 September 1999 (22.09.99)
Applicant SUNAGAWA, Takenobu et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:  
 27 March 2001 (27.03.01)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was  
☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer Antonia Muller Telephone No.: (41-22) 338.83.38
---	--



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/06236

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>7</sup> C08J9/ 04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> C08J9/ 04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2000
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2000	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 50-126071, A (Rohm and Haas Company), 03 October, 1975 (03.10.75), Claims & US, 3983296, A	1-3

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T"

later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
04 December, 2000 (04.12.00)Date of mailing of the international search report  
12 December, 2000 (12.12.00)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



100

100

100

67

PCT

国際予備審査報告

(法第12条、法施行規則第56条)  
[PCT36条及びPCT規則70]


REC'D 28 DEC 2001

WIPO

PCT

出願人又は代理人 の書類記号 F P - 6 7 3 8 P C T	今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知（様式PCT/ IPEA/416）を参照すること。	
国際出願番号 PCT/J P 0 0 / 0 6 2 3 6	国際出願日 (日.月.年) 1 3 . 0 9 . 0 0	優先日 (日.月.年) 2 2 . 0 9 . 9 9
国際特許分類 (IPC) Int. Cl <sup>7</sup> C 0 8 J 9 / 0 4		
出願人 (氏名又は名称) 鐘淵化学工業株式会社		

1. 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条 (PCT36条) の規定に従い送付する。
2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で <u>3</u> ページからなる。  <input type="checkbox"/> この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び/又はこの国際予備審査機関に対してした訂正を含む明細書、請求の範囲及び/又は図面も添付されている。 (PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照) この附属書類は、全部で _____ ページである。
3. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。  I <input checked="" type="checkbox"/> 国際予備審査報告の基礎 II <input type="checkbox"/> 優先権 III <input type="checkbox"/> 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成 IV <input type="checkbox"/> 発明の単一性の欠如 V <input checked="" type="checkbox"/> PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明 VI <input type="checkbox"/> ある種の引用文献 VII <input type="checkbox"/> 国際出願の不備 VIII <input type="checkbox"/> 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 2 7 . 0 3 . 0 1	国際予備審査報告を作成した日 1 2 . 1 2 . 0 1	
名称及びあて先 日本国特許庁 (IPEA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員)  内田 靖恵 	4 J   9 5 5 3  電話番号 03-3581-1101 内線 3457



## I. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に  
 応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とし、本報告書には添付しない。  
 PCT規則70.16, 70.17)

☒ 出願時の国際出願書類

- ☐ 明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ、 出願時に提出されたもの  
 明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
 明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ、 \_\_\_\_\_ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項、 出願時に提出されたもの  
 請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項、 PCT19条の規定に基づき補正されたもの  
 請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
 請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項、 \_\_\_\_\_ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 図面 第 \_\_\_\_\_ ページ/図、 出願時に提出されたもの  
 図面 第 \_\_\_\_\_ ページ/図、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
 図面 第 \_\_\_\_\_ ページ/図、 \_\_\_\_\_ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 明細書の配列表の部分 第 \_\_\_\_\_ ページ、 出願時に提出されたもの  
 明細書の配列表の部分 第 \_\_\_\_\_ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
 明細書の配列表の部分 第 \_\_\_\_\_ ページ、 \_\_\_\_\_ 付の書簡と共に提出されたもの

2. 上記の出願書類の言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願の言語である。

上記の書類は、下記の言語である \_\_\_\_\_ 語である。

- ☐ 国際調査のために提出されたPCT規則23.1(b)にいう翻訳文の言語  
☐ PCT規則48.3(b)にいう国際公開の言語  
☐ 国際予備審査のために提出されたPCT規則55.2または55.3にいう翻訳文の言語
3. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際予備審査報告を行った。

- ☐ この国際出願に含まれる書面による配列表  
☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表  
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された書面による配列表  
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表  
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった  
☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。
4. 補正により、下記の書類が削除された。
- ☐ 明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ  
☐ 請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項  
☐ 図面 図面の第 \_\_\_\_\_ ページ/図
5. ☐ この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c) この補正を含む差し替え用紙は上記1.における判断の際に考慮しなければならず、本報告に添付する。)





## V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条（PCT35条(2)）に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

## 1. 見解

新規性 (N)

請求の範囲 1 - 3

請求の範囲

有  
無

進歩性 (IS)

請求の範囲 1 - 3

請求の範囲

有  
無

産業上の利用可能性 (IA)

請求の範囲 1 - 3

請求の範囲

有  
無

## 2. 文献及び説明 (PCT規則70.7)

請求の範囲1-3に係る発明は、国際調査報告で引用された何れの文献にも開示されておらず、新規性を有する。

請求の範囲1-3に記載された発明は、国際調査報告で引用された文献に対して進歩性を有する。文献には「(B) (メタ) アクリル酸エステル系共重合体」が記載されておらず、しかもその点は当業者といえども容易に想到し得ないものである。



## 国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)  
[PCT18条、PCT規則43、44]

出願人又は代理人 の書類記号 FP-6738PCT	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220)及び下記5を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP00/06236	国際出願日 (日.月.年) 13.09.00	優先日 (日.月.年) 22.09.99
出願人 (氏名又は名称) 鐘淵化学工業株式会社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。  
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 2 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

## 1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 \_\_\_\_\_ 図とする。 ☐ 出願人が示したとおりである。

☒ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。



## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08J9/04

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08J9/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2000年

日本国実用新案登録公報 1996-2000年

日本国登録実用新案公報 1994-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 50-126071, A (ローム アンド ハース カンパニー), 03. 10月. 1975 (03. 10. 75), 特許請求の範囲 &US, 3983296, A	1-3

☐ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

04. 12. 00

国際調査報告の発送日

12.12.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

内田 靖恵



4J

9553

電話番号 - 03-3581-1101 内線 3457



(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2001 年 3 月 29 日 (29.03.2001)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 01/21692 A1

- (51) 国際特許分類: C08J 9/04
- (21) 国際出願番号: PCT/JP00/06236
- (22) 国際出願日: 2000 年 9 月 13 日 (13.09.2000)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願平 11/269069 1999 年 9 月 22 日 (22.09.1999) JP  
特願平 11/269070 1999 年 9 月 22 日 (22.09.1999) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 鐘淵化学工業株式会社 (KANEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒530-8288 大阪府大阪市北区中之島三丁目 2 番 4 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 砂川武宣 (SUNAGAWA, Takenobu) [JP/JP]; 〒676-0812 兵庫県高砂市
- 中筋 2 丁目 10-9 Hyogo (JP). 阪下典子 (SAKASHITA, Noriko) [JP/JP]; 〒673-0018 兵庫県明石市西明石北町 3 丁目 3-26-301 Hyogo (JP). 佐藤充毅 (SATO, Mitsutaka) [JP/JP]; 〒655-0872 兵庫県神戸市垂水区塩屋町 6-31-17 Hyogo (JP). 角倉 護 (KADOKURA, Mamoru) [JP/JP]; 〒676-0026 兵庫県高砂市高砂町沖浜町 4-2-31 Hyogo (JP).
- (74) 代理人: 朝日奈宗太, 外 (ASAHI, Sohta et al.); 〒540-0012 大阪府大阪市中央区谷町二丁目 2 番 22 号 NS ビル Osaka (JP).
- (81) 指定国 (国内): AU, BR, CA, CN, KR, MX, SG, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (BE, DE, ES, FR, GB, IT, NL).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: FOAMABLE VINYL CHLORIDE-BASE RESIN COMPOSITIONS

(54) 発明の名称: 発泡性塩化ビニル系樹脂組成物

(57) Abstract: Foamable vinyl chloride-base resin compositions whereby foaming ratio can be largely elevated. Compositions comprising 0.5 to 30 parts by weight of a (meth)acrylate-base copolymer, which is a polymer mixture obtained by, in the presence of a (co)polymer latex obtained by emulsion-polymerizing 100 parts by weight of a vinyl chloride resin with 50 to 100 parts by weight of a monomer mixture (a) comprising 50 to 100 parts by weight of methyl methacrylate and 0 to 50% by weight of a monomer selected from among methacrylates excluding methyl methacrylate and acrylates, adding 0 to 50 parts by weight of a monomer mixture (b) comprising 0 to 50% by weight of methyl methacrylate and 50 to 100% by weight of at least one monomer selected from among methacrylates excluding methyl methacrylate and acrylates is added to give a total amount of 100 parts by weight followed by polymerization; 0.5 to 15 parts by weight of water; and 0 to 20 parts by weight of a pyrolytic foaming agent.

[続葉有]

WO 01/21692 A1



---

(57) 要約:

発泡倍率を大幅に向上させることができる発泡性塩化ビニル系樹脂組成物を提供する。塩化ビニル系樹脂100重量部と、メタクリル酸メチル50～100重量%とメタクリル酸メチルを除くメタクリル酸エステルおよびアクリル酸エステルの中から選ばれる単量体0～50重量%からなる単量体混合物(a)50～100重量部を乳化重合して得られる(共)重合体のラテックスの存在下で、メタクリル酸メチル0～50重量%とメタクリル酸メチルを除くメタクリル酸エステルおよびアクリル酸エステルの中から選ばれる少なくとも1種の単量体50～100重量%からなる単量体混合物(b)0～50重量部を合計量が100重量部となるように添加、重合して得られる重合体混合物である(メタ)アクリル酸エステル系共重合体0.5～30重量部、水0.5～15重量部と熱分解型発泡剤0～20重量部からなる組成物を使用する。



## 明 細 書

### 発泡性塩化ビニル系樹脂組成物

#### 技術分野

本発明は、発泡性塩化ビニル系樹脂組成物に関する。さらに詳しくは、加工性に優れ、物理特性に優れた高倍率の発泡成形体を与える発泡性塩化ビニル系樹脂組成物に関する。

#### 背景技術

塩化ビニル系樹脂は、耐衝撃性や耐熱性などの物理的性質および耐溶剤性、耐酸性、耐アルカリ性などの化学的性質に優れた成形体を与えるため、建材、そのほか種々の分野で広く使用されている。また近年、塩化ビニル系樹脂を軽量化し、また成形品コストを低下させる手段として、発泡成形法が注目されており、市場からは塩化ビニル系樹脂の高倍率の成形体に対する要望が強い。

前記塩化ビニル系樹脂の発泡成形においては、一般にメタクリル酸メチルを主成分とする加工性改良剤を発泡剤と組み合わせて使用する方法が知られている。

前記発泡剤として、脂肪族炭化水素、脂肪族ハロゲン化炭化水素などの易揮発性有機溶剤系発泡剤を使用した場合、高倍率の発泡が可能であることが知られている。

たとえば、特公昭60-10540号公報、特公昭58-40986号公報には、発泡剤としてブタン、ジクロロフルオロメタンなどの沸点90℃以下の有機溶剤を塩化ビニル系樹脂に含浸させる、あるいは押出加工中に押出機に直接注

入させることにより、発泡成形体の発泡倍率は数十倍と高いものが得られることが記載されている。

しかし、有機溶剤系発泡剤は、水や加熱により水蒸気を発生する物質と比較して成形を行なうに際し含浸、防爆などの設備が必要となるためコスト面において不利である。

一方、発泡剤として熱分解型有機発泡剤、熱分解型無機発泡剤などの熱分解型発泡剤を使用した場合、現状では成形品の表面を均一にし、かつ発泡セルを均一微細に保たせようとするすると3～4倍程度以上に発泡倍率を上げることは困難である。

たとえば、特公昭63-9540号公報には、メタクリル酸エステル系樹脂（重合度2千～3万、重量平均分子量20万～300万のポリメタクリル酸メチル）、およびアゾジカルボンアミドなどの熱分解型有機発泡剤と、重炭酸ナトリウムなどの熱分解型無機発泡剤、さらに炭酸カルシウムなどの充填剤を平均重合度500～800の塩化ビニル系樹脂に添加して得られる発泡性塩化ビニル系樹脂組成物が記載されている。この発泡性塩化ビニル系樹脂組成物を用いて成形した場合、均一微細な発泡セルを有し、表面性、表面硬度が優れた発泡成形体を得られることが記載されているが、発泡倍率は3～4倍程度である。

また、特開平6-9813号公報には、メタクリル酸エステル系樹脂、および熱分解型発泡剤として10ミクロン以下の重炭酸塩を塩化ビニル系樹脂に添加して得られる発泡用塩化ビニル系樹脂組成物が記載されている。この発泡用塩化ビニル系樹脂組成物を用いて成形した場合、均一微細な発泡セルを有し、熱安定性と耐候性のよい発泡

成形体が得られることが記載されているが、発泡倍率についてまでは詳述されていない。

さらに、特開平9-151269号公報には、重量平均分子量450万～700万のポリメチルメタクリレート系樹脂、および熱分解型発泡剤を塩化ビニル系樹脂に配合して得られる発泡用塩化ビニル系樹脂組成物が記載されている。この発泡用塩化ビニル系樹脂組成物を用いて成形した場合、均一な発泡セルを有し、樹脂分解が発生しない射出発泡成形体を得られることが記載されている。しかし、得られる発泡倍率は2～3倍程度である。

また、特開平7-278336号公報には、熱可塑性エラストマーに水を添加して発泡させることにより高倍率の発泡体を得られることが記載されている。熱可塑性エラストマーとして塩化ビニルにNBRのようなゴム成分が共重合された樹脂を使用しており、通常の塩化ビニル樹脂は使用されていない。

また、特開平9-194620号公報には、熱可塑性樹脂に水を含有する物質を添加して得られる熱可塑性樹脂組成物にマイクロ波を照射することにより発泡成形体を得られることが記載されているが、得られる発泡倍率は2～5倍程度である。

本発明の目的は、発泡成形において有機溶剤系発泡剤を使用せず、水または加熱により水蒸気を発生する物質の使用や熱分解型発泡剤の併用により、発泡倍率を大幅に向上させることができる発泡性塩化ビニル系樹脂組成物を提供することである。

#### 発明の開示

前記目的を達成するために、鋭意検討を行なった結果、塩化ビニル系樹脂に特定の（メタ）アクリル酸エステル系共重合体および水、または水および熱分解型発泡剤の併用により、従来知られた組成物に比べて発泡倍率を大幅に向上させることができる組成物が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち本発明は、

(A)塩化ビニル系樹脂100重量部（以下、部という）、(B)加工性改良剤として、メタクリル酸メチル50～100重量％（以下、％という）とメタクリル酸メチルを除くメタクリル酸エステルおよびアクリル酸エステルの中から選ばれる単量体0～50％とこれらと共重合可能なビニル系単量体0～20％とからなる単量体混合物(a)50～100部を乳化重合して得られる（共）重合体のラテックスの存在下で、メタクリル酸メチル0～50％とメタクリル酸メチルを除くメタクリル酸エステルおよびアクリル酸エステルの中から選ばれる少なくとも1種の単量体50～100％とこれらと共重合可能なビニル系単量体0～20％とからなる単量体混合物(b)0～50部を合計量が100部となるように添加、重合して得られる重合体混合物である（メタ）アクリル酸エステル系共重合体0.5～30部および発泡剤として水0.5～15部と熱分解型発泡剤0～20部を含有してなる発泡性塩化ビニル系樹脂組成物に関する。

発泡性塩化ビニル系樹脂組成物において、前記水が、物質0.5～30部を加熱することにより発生した水蒸気であることが好ましい。

また、発泡性塩化ビニル系樹脂組成物において、前記加工性改良剤(B)が、メタクリル酸メチル50～100％とメ

タクリル酸メチルを除くメタクリル酸エステルおよびアクリル酸エステルの中から選ばれる単量体 0～50%とこれらと共重合可能なビニル系単量体 0～20%とからなる単量体混合物 (a) 50～100部を乳化重合して得られ、かつ該重合体 0.1g を 100ml のクロロホルムに溶解した溶液の 30℃ における比粘度が 0.7 以上である (共) 重合体のラテックスの存在下で、メタクリル酸メチル 0～50%とメタクリル酸メチルを除くメタクリル酸エステルおよびアクリル酸エステルの中から選ばれる少なくとも 1 種の単量体 50～100%とこれらと共重合可能なビニル系単量体 0～20%とからなる単量体混合物 (b) 0～50部を合計量が 100部となるように添加、重合して得られる重合体混合物で、該重合体混合物 0.1g を 100ml のクロロホルムに溶解した溶液の 30℃ における比粘度が 0.5 以上であることを特徴とする (メタ) アクリル酸エステル系共重合体であることが好ましい。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明の特徴は、メタクリル酸メチルを優位量含む単量体混合物 (a) を乳化重合して得られる (共) 重合体を 1 段目の成分とし、つづいてメタクリル酸メチルを除くメタクリル酸エステルおよびアクリル酸エステルの中から選ばれた少なくとも 1 種の単量体を優位量含む単量体混合物 (b) を添加・重合して得られる (共) 重合体 (以下、2 段目重合体ともいう) からなる。とくにメタクリル酸メチルを優位量含む (共) 重合体 (以下、1 段目重合体ともいう) 0.1g を 100ml のクロロホルムに溶解した溶液の 30℃ における比粘度が 0.7 以上であり、また 2

段重合体混合物 0.1 g を 100 ml のクロロホルムに溶解した溶液の 30℃における比粘度が 0.5 以上である 2 段重合体混合物を塩化ビニル系樹脂用の加工性改良剤として用いることにある。前記 2 段重合体混合物を塩化ビニル系樹脂用加工性改良剤として用い、発泡剤として水または水および熱分解型発泡剤の併用により、塩化ビニル系樹脂が本来有する優れた物理的、化学的特性を損うことなく、発泡成形時の発泡倍率を向上させることができるという効果を、少量の添加によって顕著に発現させることができる。

本発明で使用される塩化ビニル系樹脂(A)としては、とくに限定はなく、従来から使用されている塩化ビニル系樹脂であれば使用することができる。塩化ビニル単位 80～100% および塩化ビニルと共重合可能なその他の単量体単位 0～20% からなる(共)重合体であるのが好ましい。

前記塩化ビニルと共重合可能なその他の単量体としては、たとえば酢酸ビニル、プロピレン、スチレン、アクリル酸エステル(たとえば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸オクチルなどの炭素数 1～8 のアルキル基を有するアクリル酸アルキルエステルなど)などがあげられる。これらは単独で用いてもよく、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

前記塩化ビニル系樹脂の平均重合度としては、特別な限定はないが、通常、400～800 程度のものが用いられる。

このような塩化ビニル系樹脂としては、たとえばポリ塩化ビニル、塩化ビニル単量体単位 80% 以上および酢酸ビニル、プロピレン、スチレン、アクリル酸エステルか

らの単量体単位20%以下からなる共重合体、後塩素化ポリ塩化ビニルなどがあげられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

本発明で使用する加工性改良剤(B)は、単量体混合物(a)を乳化重合して得られた1段目重合体のラテックスの存在下で単量体混合物(b)を添加し、重合して得られる2段重合体混合物からなる。前記塩化ビニル系樹脂の優れた透明性などの性質を低下させることなく、発泡性を向上させる目的で用いられる成分である。

単量体混合物(a)は、メタクリル酸メチルを50~100%含有する必要がある、好ましくは60~90%、さらに好ましくは70~85%である。また、前記単量体混合物(a)は、メタクリル酸メチルを除くメタクリル酸エステルおよびアクリル酸エステルの中から選ばれた単量体を0~50%含有する必要がある、好ましくは10~40%、さらに好ましくは15~30%である。単量体混合物(a)中のメタクリル酸メチルの割合が50%未満の場合には、透明性および発泡性が低下する。また、前記メタクリル酸メチルを除くメタクリル酸エステルおよびアクリル酸エステルの中から選ばれた単量体が50%をこえると透明性および発泡性が低下する。

前記単量体混合物(a)は、これらと共重合可能なビニル系単量体を0~20%含有する必要がある、含有量の上限として好ましくは10%であり、より好ましくは5%である。前記共重合可能なビニル系単量体の含有量が20%をこえると透明性および発泡性が低下する。

単量体混合物(a)中のメタクリル酸メチルを除くメタクリル酸エステルの具体例としては、たとえばメタクリ

ル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシルなどのアルキル基の炭素数が2~8のメタクリル酸アルキルエステルなどがあげられる。また、アクリル酸エステルの具体例としては、たとえばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシルなどのアルキル基の炭素数が1~8のアクリル酸アルキルエステルなどがあげられる。これらのメタクリル酸メチルを除くメタクリル酸エステルおよびアクリル酸エステルは、単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

単量体混合物(a)中の、これらと共重合可能なビニル系単量体の具体例としては、たとえばスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレンなどの芳香族ビニルやアクリロニトリルなどの不飽和ニトリルなどがあげられる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

単量体混合物(a)を乳化重合して得られた(共)重合体(1段目重合体)0.1gを100mlのクロロホルムに溶解させ、30℃で測定した比粘度はとくに限定されるものではないが、好ましくは0.7~1.9、より好ましくは0.8~1.8、さらに好ましくは0.8~1.7、とくに好ましくは0.9~1.6である。前記比粘度が0.7未満であると発泡倍率を向上させることができず、1.9をこえると発泡性、加工性が低下する傾向がある。

単量体混合物(b)を、1段目重合体ラテックスの存在下で重合させて1段目重合体の外層に混合物(b)からなる(共)重合体を設ける必要がある。1段目重合体の外層に混合物(b)からなる(共)重合体を設けることによ



り、前記加工性改良剤が塩化ビニル系樹脂に添加されたとき、ゲル化を促進し、未ゲル化物の発生を防ぐことができる。この結果、塩化ビニル系樹脂に効率よく粘性や弾性を付与することができる。

単量体混合物(b)は、メタクリル酸メチルを0～50%含有する必要がある、好ましくは20～49%、さらに好ましくは30～45%である。また、前記単量体混合物(b)は、メタクリル酸メチルを除くメタクリル酸エステルおよびアクリル酸エステルの中から選ばれた少なくとも1種の単量体を50～100%含有する必要がある、好ましくは51～80%、さらに好ましくは55～70%である。単量体混合物(b)中のメタクリル酸メチルの割合が50%をこえると、良好なゲル化性が失われたり、未ゲル化物が発生しやすくなるとともに発泡性も低下する。また、前記メタクリル酸メチルを除くメタクリル酸エステルおよびアクリル酸エステルの中から選ばれた少なくとも1種の単量体の割合が50%未満の場合も同様である。

前記単量体混合物(b)は、これらと共重合可能なビニル系単量体を0～20%含有する必要がある、含有量の上限として好ましくは10%であり、より好ましくは5%である。前記共重合可能なビニル系単量体の含有量が20%をこえると透明性および発泡性が低下する。

単量体混合物(b)中のメタクリル酸メチルを除くメタクリル酸エステルの具体例としては、たとえばメタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシルなどのアルキル基の炭素数が2～8のメタクリル酸アルキルエステルなどがあげられる。また、アクリル酸エステルの具体例とし

ては、たとえばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸 2-エチルヘキシルなどのアルキル基の炭素数が 1 ~ 8 のアクリル酸アルキルエステルなどがあげられる。これらのメタクリル酸メチルを除くメタクリル酸エステルおよびアクリル酸エステルは、単独で用いてもよく、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。これらの中ではアクリル酸ブチルがガラス転移温度の低い重合体を得られる点から好ましい。

単量体混合物 (b) 中のこれらと共重合可能なビニル系単量体の具体例としては、たとえば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレンなどの芳香族ビニルやアクリロニトリルなどの不飽和ニトリルなどがあげられる。これらは、単独で用いてもよく、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

本発明の加工性改良剤を製造するのに使用する単量体混合物 (a) と単量体混合物 (b) との割合は、合計量が 100 部になるように配合した場合、単量体混合物 (a) は 50 ~ 100 部配合する必要がある、好ましくは 60 ~ 95 部、さらに好ましくは 65 ~ 90 部である。一方、単量体混合物 (b) は 0 ~ 50 部配合する必要がある、好ましくは 5 ~ 40 部、さらに好ましくは 10 ~ 35 部である。

単量体混合物 (a)、すなわち 1 段目重合体が約 50 部未満では塩化ビニル系樹脂のゲル化性が充分改良されず、充分な発泡性も得られない。また、単量体混合物 (b)、すなわち単量体混合物 (b) からできる (共) 重合体の量が約 50 部をこえると、塩化ビニル系樹脂組成物にした場合のゲル化性、透明性および発泡性が損なわれる。単量体混合物 (b) からの (共) 重合体は 1 段目重合体の外層

に存在することでゲル化性、加工性および発泡性を特異的に改善し、結果として本発明の加工性改良剤の添加効果を飛躍的に高効率化させることができる。

本発明の加工性改良剤(B)は、以下の方法で製造する。

まず、単量体混合物(a)を適当な媒体、乳化剤、重合開始剤および連鎖移動剤などの存在下で乳化重合させ、単量体混合物(a)から1段目重合体ラテックスを得る。重合法としては、比粘度を高くできるという点で、乳化重合法とする必要がある。ついで、1段目重合体ラテックスに単量体混合物(b)を順次添加して重合を行う。このように各々の混合物を逐次重合させることにより、1段目重合体が内層となり、単量体混合物(b)からの(共)重合体が外層となる2段重合体混合物が製造される。

前記乳化重合で使用される分散媒体は、通常、水である。

前記乳化剤としては、公知のものが使用される。たとえば脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルリン酸エステル塩、スルホコハク酸ジエステル塩などのアニオン系界面活性剤や、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステルなどの非イオン系界面活性剤などがあげられる。

前記重合開始剤としては、水溶性や油溶性の重合開始剤などが使用される。たとえば、通常の過硫酸塩などの無機重合開始剤、または有機過酸化物、アゾ化合物などを単独で用いてもよいが、これら開始剤化合物と亜硫酸塩、チオ硫酸塩、第一金属塩、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレートなどを組み合わせて、レドックス

系で用いてもよい。好ましい過硫酸塩としては、たとえば過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどがあげられ、また、好ましい有機過酸化物としては、たとえば $t$ -ブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイルなどがあげられる。

前記連鎖移動剤としてはとくに限定はないが、たとえば $t$ -ドデシルメルカプタン、 $t$ -デシルメルカプタン、 $n$ -ドデシルメルカプタン、 $n$ -デシルメルカプタンなどが使用され得る。比粘度はモノマーと開始剤の比率あるいは使用されるメルカプタンの種類などにより調整され得る。

前記乳化重合反応時の温度や時間などにもとくに限定はなく、使用目的に応じて所望の比粘度、粒子径になるように適宜調整すればよい。

単量体混合物(b)の添加は、前段の単量体混合物(a)と混合することなく、各段の重合を行なうようにする点で、前段の重合が完結していることを確認して行なう必要がある。

前記単量体混合物(b)を添加して行なう後段の重合は、比粘度を高くできるという点で乳化重合が好ましい。後段の重合に使用される乳化剤、重合開始剤および連鎖移動剤などは特に限定されない。また、重合反応の時間および温度などの反応条件は使用目的に応じて適宜調整することができる。

このようにして得られる2段重合体混合物ラテックスは平均粒子径 $100\sim 3000\text{\AA}$ 、好ましくは $100\sim 2000\text{\AA}$ であり、通常の電解質の添加による塩析、凝析や熱風中に

噴霧、乾燥させることにより取り出される。必要に応じて、通常の方法により洗浄、脱水、乾燥などが行われる。

得られた2段重合体混合物は、0.1gを100mlのクロロホルムに溶解させ、30℃で測定した比粘度が、とくに限定されるものではないが、好ましくは0.5～1.7、より好ましくは0.6～1.6、さらに好ましくは0.7～1.5である。前記比粘度が0.5未満であると発泡倍率を向上させることができず、1.7をこえると発泡性、加工性が低下する傾向がある。

また、得られた2段重合体混合物は、通常、平均粒子径が30～300 $\mu$ mの白色粉末状のものが、加工性改良剤として塩化ビニル系樹脂に添加される。

本発明の加工性改良剤(B)は、通常の方法にしたがって塩化ビニル系樹脂に混合することにより、本発明の発泡性塩化ビニル系樹脂組成物が製造される。

前記加工性改良剤の添加量は、前記塩化ビニル系樹脂100部に対して、0.5～30部とする必要があり、好ましくは5～25部、さらに好ましくは8～25部である。加工性改良剤の添加量が0.5部未満の場合、加工性改良剤を添加する効果が充分得られなくなり、30部をこえると塩化ビニル系樹脂の優れた機械的特性が損なわれる。

前記発泡剤(C)としての水の添加量は、塩化ビニル系樹脂100部に対して、0.5～15部とする必要があり、好ましくは1～10部、より好ましくは2～8部である。水の添加量が0.5部未満の場合、充分な発泡倍率の成形体を得られず、15部をこえると、均一な発泡成形体を得られにくく、押出成型直後の成型体の収縮が著しくなる。

前記発泡剤(C)としての水の添加量は、加工性改良剤

(B)の添加量にあわせて変量してもよく、たとえば、塩化ビニル系樹脂100部に対して、加工性改良剤10部の場合には水を0.5～10部、また、加工性改良剤20部の場合には水を2～15部添加するのが好ましい。

本発明で発泡剤(C)として使用される水の塩化ビニル系樹脂組成物への添加方法としては、とくに限定されるものではないが、塩化ビニル系樹脂、加工性改良剤、その他水以外の配合剤をミキサで攪拌させながら徐々に添加してもよく、押出成型機において圧入させてもよい。また、あらかじめ水を加工性改良剤である(メタ)アクリル酸エステル系共重合体に含浸させておいてもよく、乳化重合後の(メタ)アクリル酸エステル系共重合体の脱水スラリーを徐々に乾燥させながら含水量を調節してもよい。

前記発泡剤(C)としては、ミキサでブレンドする際に乾いた状態でブレンドでき、押出成型機のホッパーへの仕込みが容易である点で、加熱により水蒸気を発生させる物質が好ましい。

前記発泡剤(C)として使用される、加熱することにより水蒸気を発生する物質としては、結晶水を持つ無機物質、加熱分解することにより水蒸気を発生する無機物質、吸水性樹脂などが挙げられる。発泡剤(C)としては、常温で乾いた状態であるために、ミキサでのブレンドや押出成型機のホッパーへの仕込みが容易である点で、結晶水を持つ無機物質、加熱分解することにより水蒸気を生成する無機物質、吸水性樹脂が好ましい。

前記結晶水を持つ無機物質としては、ゼオライト、硫酸亜鉛、アルミナホワイト、硫酸アルミニウム、ケイ酸

アルミニウム、アンモニウムミョウバン、亜硫酸ソーダ、硝酸カルシウム、石膏、カリウムミョウバン、タングステン酸アンモニウム、硫酸第一鉄、塩化第一鉄、黄血ソーダ、四ホウ酸ナトリウム、塩化マグネシウム、水酸化マグネシウム、硫酸マグネシウム、硫酸マンガン、次亜リン酸ナトリウム、ピロリン酸ナトリウム、オキシ塩化ジルコニウム、ハイドロタルサイトなどがあげられる。

前記加熱分解することにより水蒸気を生成する無機物質としては、ホウ酸、水酸化アルミニウム、水酸化スズなどがあげられる。

前記吸水性樹脂としては、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリヒドロキシエチルメタクリレートなどがある。

これら加熱することにより水蒸気を発生する物質は単独または2種以上を混合して使用され得る。なかでも、ホウ酸、ゼオライト、水酸化スズなどが発泡効率、コストの面から好ましい。

前記加熱することにより水蒸気を発生する物質の添加量は、塩化ビニル系樹脂100部に対して、0.5～30部とする必要があり、好ましくは1～25部、より好ましくは1～20部である。加熱することにより水蒸気を発生する物質の添加量が0.5部未満の場合、十分な発泡倍率の成形体を得られず、30部をこえると均一な発泡成形体を得られにくい。

前記加熱することにより水蒸気を発生する物質の添加量は、加工性改良剤の添加量にあわせて変えてもよく、たとえば、塩化ビニル系樹脂100部に対して、加工性改良剤が10部の場合には加熱することにより水蒸気を発生

する物質を1～15部、また、加工性改良剤が20部の場合には加熱することにより水蒸気を発生する物質を2～20部添加するのが好ましい。

また本発明で発泡剤(C)として使用される熱分解型発泡剤としては、熱分解型無機発泡剤および熱分解型有機発泡剤があげられる。前記熱分解型無機発泡剤としては、たとえば重炭酸ナトリウム、重炭酸カリウム、重炭酸アンモニウム、炭酸ナトリウム、炭酸アンモニウムなどが挙げられる。また、前記熱分解型有機発泡剤としては、たとえばN,N'-ジニトロソペンタメチレンテトラミン、N,N'-ジメチル-N,N'-ジニトロソテレフタルアミドなどのニトロソ化合物、アゾジカルボンアミド、アゾビスイソブチロニトリルなどのアゾ化合物、ベンゼンスルホニルヒドラジド、トルエンスルホニルヒドラジドなどのスルホニルヒドラジド化合物などがあげられる。これらは単独または2種以上を混合して使用され得る。なかでも、重炭酸ナトリウム、アゾジカルボンアミドが発泡効率、コストの面から好ましい。

前記熱分解型発泡剤は、塩化ビニル系樹脂100部に対して、0～20部添加する必要がある、添加量の上限として好ましくは15部であり、より好ましくは12部である。熱分解型発泡剤の添加量が20部をこえると、均一な発泡成形体が得られにくい。

本発明の発泡性塩化ビニル系樹脂組成物には、必要に応じて安定剤、滑剤、耐衝撃強化剤、可塑剤、着色剤、充填剤などの、その他の添加剤を単独または2種以上を組み合わせる添加してもよい。

本発明の発泡性塩化ビニル系樹脂組成物の製造方法に



において、たとえば前記塩化ビニル系樹脂、加工性改良剤、水、熱分解型発泡剤およびその他の添加剤などをミキサなどで攪拌させながら添加してもよく、押出成型機において圧入させてもよい。また、あらかじめ加工性改良剤である（メタ）アクリル酸エステル系共重合体に水を含浸させてから、前記塩化ビニル系樹脂、加工性改良剤、熱分解型発泡剤およびその他の添加剤と混合してもよく、乳化重合後の（メタ）アクリル酸エステル系共重合体の脱水ケーキを徐々に乾燥させながら含水量を調節してから混合してもよい。

本発明の発泡性塩化ビニル系樹脂組成物の成形加工法はとくに限定されるものではなく、一般に用いられている成形法、たとえば押出成形法などが適用できる。

以下、実施例および比較例に基き本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

なお、実施例および比較例で用いた評価方法を以下にまとめて示す。

（１段目重合体および２段重合体混合物（加工性改良剤）の比粘度の測定）

重合体試料 0.1 g を 100 ml のクロロホルムに溶解させ、30℃の水浴中で一定温度に保ったユーベロード型粘度計を用いて測定した。

（発泡倍率の測定）

得られたパウダーコンパウンド（塩化ビニル系樹脂組成物非発泡成形体）の比重を測定したのち、東洋精機（株）製ラボプラストミル付属の小型単軸押出機で成形し、得られた丸棒状発泡成形体（塩化ビニル系樹脂組成物の発

泡成形体)の比重を測定し、その測定値をもとに次式により発泡倍率を算出した。

発泡倍率＝

$$\frac{(\text{塩化ビニル系樹脂組成物非発泡成形体の比重})}{(\text{塩化ビニル系樹脂組成物の発泡成形体の比重})}$$

なお、押出機仕様および成形条件を以下に示す。

押出機仕様

スクリー：L / D = 20、圧縮比 = 2.7、

回転数 = 30rpm

ダイス：直径 = 5 mm、ランド長 = 20mm

成形条件

成形温度：C 1 = 170℃、C 2 = 175℃、C 3 = 180℃、

ダイス = 185℃

(重合転化率の測定)

次式により重合転化率を算出した。

重合転化率(%)＝

$$\{ \text{重合生成量} / \text{単量体仕込み量} \} \times 100$$

(ラテックス平均粒子径の測定)

得られたラテックスについて、日立製作所(株)製のU-2000スペクトロフォトメーターを使用して546nmの波長の光散乱を用いて平均粒子径を測定した。

(セル形態の評価)

得られた成形体のセル形態については、外観性を目視観察し、以下の基準で評価した。

○：セル構造が均一であり、外観がすぐれているもの。

△：破壊されたセルが散在しているもの。

×：大部分のセルが潰れてしまっており、外観がわるいもの。

## 実施例 1

攪拌機付き 8 リットル反応器に乳化剤としてあらかじめ水に溶解したジオクチルスルホコハク酸ソーダ 0.7 部を入れ、さらに以後加える副原料に含まれる水量もあわせて水の全量を 200 部となるように水を加えた。前記反応器内の気相部および液相部にチッ素を流通させることにより空間部および水中の酸素を除去したのち、攪拌しながら内容物を 70℃ に昇温した。つぎに前記反応器にメタクリル酸メチル（以下、MMA という）60 部、アクリル酸ブチル（以下、BA という）20 部よりなる 1 段目単量体混合物を一括添加し、ついで開始剤として過硫酸カリウム 0.005 部を添加したのち、1 時間攪拌を続け、重合を実質的に完結させた。そののち、MMA 6 部および BA 14 部からなる 2 段目単量体混合物を 1 時間あたり 30 部程度の速度で滴下した。滴下終了後、内容物を 90 分間、70℃ に保ち、そののち冷却して、ラテックスを得、平均粒子径を測定した。結果を表 1 に示す。

また、このときの重合転化率は 99.5% であった。得られたラテックスを塩化カルシウム水溶液で塩析凝固させ、90℃ まで昇温熱処理した。遠心脱水機を用いて濾過し、得られた 2 段重合体混合物の脱水ケーキを 2 段重合体混合物の重量と同量程度の水で水洗し、平行流乾燥機により 50℃、15 時間の条件で乾燥させて白色粉末状の 2 段重合体試料 (1) を得た。得られた重合体試料 (1) の比粘度を測定した。結果を表 1 に示す。

つぎに、ポリ塩化ビニル（鐘淵化学工業（株）製、カネビニル S-1007、平均重合度 680）100 部に前記重合体試料 (1) 10.0 部、炭酸カルシウム 6.0 部、酸化チタン 2.0

部、オクチルスズメルカプト系安定剤（日東化成社製、TVS#8831）2.0部、ステアリン酸カルシウム0.6部、ヒドロキシステアリン酸（ヘンケル社製、LOXIO L G-21）0.1部、脂肪酸アルコールニ塩基性エステル（ヘンケル社製、LOXIO L G-60）0.9部、およびポリエチレンワックス（アライドケミカル社製、ACPE-617A）0.6部をヘンシェルミキサにて混合し、内温110℃まで昇温し、冷却した。さらに水3.0部を添加、混合してパウダーコンパウンドを作製し、東洋精機（株）製ラボプラストミル付属の小型単軸押出機で成形し、得られた丸棒状発泡成形体についてセル形態を評価し、発泡倍率を測定した。結果を表1に示す。

#### 実施例2～7および比較例1～3

表1に示した成分を表1に示した組成にしたがって、実施例1と同様にして重合体試料(2)～(10)をそれぞれ得、各特性値を測定した。また、得られた重合体試料(2)～(10)を用いて、それぞれ実施例1と同様にしてポリ塩化ビニルと配合し、丸棒状発泡成形体を得、前記評価を行ない、それぞれ実施例2～7および比較例1～3とした。結果を表1に示す。

なお、表中の略号はつぎの単量体を示す（以下の表においても同様）。

MMA：メタクリル酸メチル

BMA：メタクリル酸ブチル

BA：アクリル酸ブチル

EA：アクリル酸エチル

AN：アクリロニトリル

St：スチレン

表 1

実施例番号		1	2	3	4	5	6	7	比較例1	比較例2	比較例3
重合体試料番号		(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)
組成 (部)	MMA	60	65	65	68	65	70	75	24	32	48
	BMA	—	—	10	—	—	—	—	—	—	—
	BA	20	10	—	—	—	4	—	56	48	—
	EA	—	—	—	12	5	—	—	—	—	12
	AN	—	5	—	—	10	—	5	—	—	—
	St	—	—	5	—	—	6	—	—	—	20
2段目 混合物	MMA	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
	BA	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14
1段目重合体の比粘度		1.11	1.13	1.12	1.12	1.11	1.11	1.06	1.11	1.12	1.03
2段重合体混合物の比粘度		0.80	0.84	0.80	0.80	0.81	0.82	0.79	0.80	0.82	0.80
ラテックス平均粒子径(Å)		1600	1600	1500	1600	1700	1500	1600	1600	1600	1700
発泡性	発泡倍率(倍)	11.7	10.0	9.3	14.0	8.2	8.2	7.4	2.8	2.6	2.7
	セル形態	○	○	○	○	○	○	○	△	△	△

表 1 の結果より、重合体試料(1)～(7)を用いると、良好な発泡性を有した組成物が得られたが、1 段目混合物の組成が本発明の範囲外となる重合体試料(8)～(10)を用いた場合には、十分な発泡性が得られなかった。

実施例 8 ～ 14 および比較例 4 ～ 6

実施例 1 ～ 7 および比較例 1 ～ 3 で得られた重合体試料(1)～(10)を用い、発泡剤として水 3.0 部の代わりにホウ酸 4.0 部を添加した以外は実施例 1 と同様にして、丸棒状発泡成形体を得、前記と同様の評価をし、それぞれ実施例 9 ～ 14 および比較例 4 ～ 6 とした。結果を表 2 に示す。

2  
表

実施例番号		8	9	10	11	12	13	14	比較例4	比較例5	比較例6
重合体試料番号		(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)
組 成 (部)	MMA	60	65	65	68	65	70	75	24	32	48
	BMA	—	—	10	—	—	—	—	—	—	—
	BA	20	10	—	—	—	4	—	56	48	—
	EA	—	—	—	12	5	—	—	—	—	12
	AN	—	5	—	—	10	—	5	—	—	—
	St	—	—	5	—	—	6	—	—	—	20
2段目 混合物	MMA	6	6	6	6	6	6	6	6	6	
	BA	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14
1段目重合体の比粘度		1.11	1.13	1.12	1.12	1.11	1.11	1.06	1.11	1.12	1.03
2段重合体混合物の比粘度		0.80	0.84	0.80	0.80	0.81	0.82	0.79	0.80	0.82	0.80
ラテックス平均粒子径(Å)		1600	1600	1500	1600	1700	1500	1600	1600	1600	1700
発泡性	発泡倍率(倍)	10.0	9.1	9.1	10.6	8.0	8.0	7.4	2.2	2.4	2.5
	セル形態	○	○	○	○	○	○	○	△	△	△

表 2 の結果より、重合体試料(1)～(7)を用いると、良好な発泡性を有する組成物が得られたが、メタクリル酸メチル以外のメタクリル酸エステルやアクリル酸エステルやこれらと共重合可能なビニル系単量体の割合を本発明の範囲をこえて高くした重合体試料(8)～(10)を用いた場合には、十分な発泡性が得られなかった。

実施例 15～19および比較例 7～9

表 3 に示した成分を表 3 に示した組成にしたがって、実施例 1 と同様にして重合体試料(11)～(18)をそれぞれ得、各特性値を測定した。また、得られた重合体試料(11)～(18)を用いて、それぞれ実施例 1 と同様にしてポリ塩化ビニルと配合し、丸棒状発泡成形体を得、前記と同様の評価を行ない、それぞれ実施例 15～19および比較例 7～9 とした。結果を表 3 に示す。



表 3

実施例番号	15	16	17	18	19	比較例7 (16)	比較例8 (17)	比較例9 (18)
重合体試料番号	(11)	(12)	(13)	(14)	(15)			
組成								
1段目	68	68	68	68	68	68	68	68
混合物	12	12	12	12	12	12	12	12
MMA	8	8	5	5	2	16	18	12
BMA	2	2	—	—	—	4	2	—
BA	10	8	13	13	15	—	—	—
EA	—	2	—	—	3	—	—	—
AN	—	—	2	—	—	—	—	3
St	—	—	—	2	—	—	—	5
1段目重合体の比粘度	1.12	1.12	1.13	1.13	1.07	1.12	1.13	1.09
2段重合体混合物の比粘度	0.84	0.82	0.83	0.85	0.78	0.80	0.82	0.78
ラテックス平均粒子径(Å)	1600	1600	1600	1600	1500	1600	1600	1600
発泡性	10.8	10.0	9.3	10.0	7.4	2.5	2.2	2.1
発泡倍率(倍)	○	○	○	○	○	△	△	△
セル形態								

表 3 の結果より、重合体試料(11)～(15)のように単量体混合物(b)の組成が本発明の範囲内である場合には、良好な発泡性を有する組成物が得られた。一方、組成が本発明の範囲外である単量体混合物(b)相当物を用いた比較例 7 ～ 9 では、発泡性が低下した。

実施例 20～24 および 比較例 10～12

実施例 15～19 および 比較例 7～9 で得られた重合体試料 (11)～(18) を用い、実施例 8 と同様にして、丸棒状発泡成形体を得、前記と同様の評価をし、それぞれ実施例 20～24 および 比較例 10～12 とした。結果を表 4 に示す。

表 4

実施例番号	20	21	22	23	24	比較例10	比較例11	比較例12
重合体試料番号	(11)	(12)	(13)	(14)	(15)	(16)	(17)	(18)
組成 (部)	1段目 混合物	MMA BA	68 12	68 12	68 12	68 12	68 12	68 12
	2段目 混合物	MMA BMA BA EA AN St	8 2 10 — — —	8 2 10 — — —	8 2 10 — — —	8 2 10 — — —	8 2 10 — — —	8 2 10 — — —
	1段目重合体の比粘度	1.12	1.12	1.13	1.13	1.12	1.13	1.09
	2段重合体混合物の比粘度	0.84	0.82	0.83	0.85	0.80	0.82	0.78
	ラテックス平均粒子径(Å)	1600	1600	1600	1600	1600	1600	1600
	発泡性	10.6	10.0	9.3	10.0	7.4	2.5	2.2
	セル形態	○	○	○	○	△	△	△

表 4 の結果より、重合体試料(11)～(15)のように単量体混合物(b)の組成が本発明の範囲内である場合には、良好な発泡性を有する組成物が得られた。一方、組成が本発明の範囲外である単量体混合物(b)相当物を用いた比較例10～12では、発泡性が低下した。

実施例25～28および比較例13～14

表 5 に示した成分を表 5 に示した組成にしたがって、実施例 1 と同様にして重合体試料(19)～(24)を得、各特性値を測定した。また、得られた重合体試料(19)～(24)を用いて、それぞれ実施例 1 と同様にしてポリ塩化ビニルと配合し、丸棒状成形体を得、前記と同様の評価を行ない、それぞれ実施例 25～28および比較例 13～14とした。結果を表 5 に示す。

表 5

実施例番号			25	26	27	28	比較例13	比較例14
重合体試料番号			(19)	(20)	(21)	(22)	(23)	(24)
組 成 (部)	1段目 混合物	MMA	51	60	68	77	32	24
		BA	9	10	12	13	8	6
	2段目 混合物	MMA	12	9	6	3	18	21
		BA	28	21	14	7	42	49
1段目重合体の比粘度			1. 23	1. 18	1. 12	1. 06	1. 35	1. 42
2段重合体混合物の比粘度			0. 80	0. 79	0. 84	0. 82	0. 80	0. 82
ラテックス平均粒子径 (Å)			1500	1500	1600	1600	1600	1600
発泡性	発泡倍率(倍)		6. 4	7. 4	9. 3	7. 4	2. 5	2. 5
	セル形態		○	○	○	○	△	△

表 5 の結果より、重合体試料(19)～(22)のように、単量体混合物(a)の量が本発明の範囲内である場合には、良好な発泡性を有する組成物が得られた。一方、単量体混合物(a)の量が本発明の範囲より少量である重合体試

料(23)、(24)を用いた場合には、発泡性が充分でなかった。

#### 実施例 29～32 および 比較例 15～16

実施例 25～28 および 比較例 13～14 で得られた重合体試料(19)～(24)を用い、実施例 8 と同様にして、丸棒状発泡成形体を得、前記と同様の評価をし、それぞれ実施例 29～32 および 比較例 15～16 とした。結果を表 6 に示す。

表 6

実施例番号			29	30	31	32	比較例15	比較例16
重合体試料番号			(19)	(20)	(21)	(22)	(23)	(24)
組 成 (部)	1段目 混合物	MMA	51	60	68	77	32	24
		BA	9	10	12	13	8	6
	2段目 混合物	MMA	12	9	6	3	18	21
		BA	28	21	14	7	42	49
1段目重合体の比粘度			1. 23	1. 18	1. 12	1. 06	1. 35	1. 42
2段重合体混合物の比粘度			0. 80	0. 79	0. 84	0. 82	0. 80	0. 82
ラテックス平均粒子径(Å)			1500	1500	1600	1600	1600	1600
発泡性	発泡倍率(倍)		6. 4	7. 4	9. 8	7. 4	2. 9	2. 4
	セル形態		○	○	○	○	△	△

表 6 の結果より、重合体試料(19)～(22)のように、単量体混合物(a)の量が本発明の範囲内である場合には、良好な発泡性を有する組成物が得られた。一方、単量体混合物(a)の量が本発明の範囲より少量である重合体試料(23)、(24)を用いた場合には、発泡性が充分でなかった。

#### 実施例 33～36

表 7 に示した成分を表 7 に示した組成にしたがって、実施例 1 と同様にして重合体試料(25)～(28)を得、各特性値を測定した。また、得られた重合体試料(25)～(28)

を用いて、それぞれ実施例 1 と同様にしてポリ塩化ビニルと配合し、丸棒状発泡成形体を得、前記と同様の評価を行ない、それぞれ実施例 33 から 36 とした。結果を表 7 に示す。

表 7

実施例番号			33	34	35	36
重合体試料番号			(25)	(26)	(27)	(28)
組 成 (部)	1段目 混合物	MMA	68	68	68	68
		BA	12	12	12	12
	2段目 混合物	MMA	6	6	6	6
		BA	14	14	14	14
開始剤量(部)			0.05	0.01	0.005	0.001
乳化剤量(部)			0.7	0.7	0.7	0.7
1段目重合体の比粘度			0.92	1.01	1.14	1.22
2段重合体混合物の比粘度			0.63	0.73	0.88	1.09
ラテックス平均粒子径(Å)			1600	1500	1600	1600
発泡性	発泡倍率(倍)		7.4	10.0	15.6	17.5
	セル形態		○	○	○	○

#### 実施例 37～40

実施例 33～36 で得られた重合体試料(25)～(28)を用い、実施例 8 と同様にして、丸棒状発泡成形体を得、前記と同様の評価をし、それぞれ実施例 37～40 とした。結果を表 8 に示す。

表 8

実施例番号			37	38	39	40
重合体試料番号			(25)	(26)	(27)	(28)
組 成 (部)	1段目 混合物	MMA	68	68	68	68
		BA	12	12	12	12
	2段目 混合物	MMA	6	6	6	6
		BA	14	14	14	14
開始剤量(部)			0. 05	0. 01	0. 005	0. 001
乳化剤量(部)			0. 7	0. 7	0. 7	0. 7
1段目重合体の比粘度			0. 92	1. 01	1. 14	1. 22
2段重合体混合物の比粘度			0. 63	0. 73	0. 88	1. 09
ラテックス平均粒子径 (Å)			1600	1500	1600	1600
発泡性	発泡倍率(倍)		7. 4	10. 0	11. 3	12. 4
	セル形態		○	○	○	○

## 実施例 41～44 および 比較例 17

実施例 36 で用いた重合体試料 (28) の塩化ビニル樹脂への配合部数をかえた場合の発泡性の違いについて評価するために、実施例 36 で用いた重合体試料 (28) のポリ塩化ビニル 100 部に対する配合部数を 10.0 部のかわりに表 9 に記載の配合部数にし、発泡剤として水の配合部数を 3.0 部のかわりに表 9 に記載の配合部数にし、そのほかは実施例 36 と同様にして成形体を得、発泡性を評価した。結果を表 9 に示す。ただし、比較例 17 の場合には、組成物の不均一性が増して、発泡性を評価するのに適した成形体を得ることができなかった。

表 9

実施例番号		41	42	43	44	比較例17
重合体試料番号		(28)	(28)	(28)	(28)	(28)
重合体試料部数(部)		6	8	15	20	40
水部数(部)		1	2	3.5	4	4
発泡性	発泡倍率(倍)	6.1	8.2	13.1	15.4	—
	セル形態	○	○	○	○	—

表 9 の結果より、本発明の範囲で重合体試料(28)を配合した組成物は、良好な発泡性を示していた。

実施例 45～48および比較例 18～19

実施例 40 で用いた重合体試料(28)の塩化ビニル樹脂への配合部数を変えた場合の発泡性の違いについて評価するために、実施例 40 で用いた重合体試料(28)のポリ塩化ビニル 100 部に対する配合部数を 10.0 部のかわりに表 10 に記載の配合部数にし、発泡剤としてホウ酸の配合部数を 4.0 部のかわりに表 10 に記載の配合部数にし、そのほかは実施例 40 と同様にして成形体を得、発泡性を評価した。結果を表 10 に示す。ただし、比較例 19 の場合には、組成物の不均一性が増して、発泡性を評価するのに適した成形体を得ることができなかった。

表 10

実施例番号		45	46	47	48	比較例18	比較例19
重合体試料番号		(28)	(28)	(28)	(28)	(28)	(28)
重合体試料部数(部)		6	8	15	20	3	40
発泡剤部数(部)		2	3	5	6	0.3	6
発泡性	発泡倍率(倍)	6.8	10.0	13.1	15.4	3.2	—
	セル形態	○	○	○	○	○	—

表10の結果より、本発明の範囲で重合体試料(28)を配合した組成物は、良好な発泡性を示していたが、比較例18のように本発明の範囲をこえて重合体試料配合部数を減らした場合には、多少発泡性が低下した。

実施例49～52および比較例20～23

発泡剤の種類および配合部数を変えた場合の発泡性の違いについて評価するために、実施例36で用いた重合体試料(28)のポリ塩化ビニル100部に対する配合部数を10.0部とし、発泡剤の種類および配合部数を表11に記載のとおりに変えたほかは実施例36と同様にして成形体を得、発泡性の評価を行った。結果を表11に示す。

なお、表中ADCAはアゾジカーボンアミドを示す。



表 11

実施例番号	49	50	51	52	比較例20	比較例21	比較例22	比較例23
重合体試料番号	(28)	(28)	(28)	(28)	(28)	(28)	(28)	(28)
発泡剤種	水	水	水	水	水	水	ADCA	ADCA
発泡剤部数(部)	5	6	8	5	0.2	17	2	5
発泡性	発泡倍率(倍)	11.7	11.8	11.4	6.8	3.0	3.2	2.4
	セル形態	○	○	○	△	×	○	×

表11の結果より、本発明の範囲内で水を配合した組成物は、良好な発泡性を有していたが、比較例20、21のように本発明の範囲をこえて配合部数を減らし、または増やして使用した場合には十分な発泡性が得られなかった。また、比較例22、23のように発泡剤として熱分解型有機発泡剤を単独で使用した場合にも十分な発泡性が得られなかった。

実施例53～57および比較例24～26

発泡剤の種類および配合部数を変えた場合の発泡性の違いについて評価するために、実施例40で用いた重合体試料(28)のポリ塩化ビニル100部に対する配合部数を10.0部とし、発泡剤の種類および配合部数を表12に記載のとおりに変えたほかは実施例40と同様にして成形体を得、発泡性の評価を行った。結果を表12に示す。

表 12

実施例番号	53	54	55	56	57	比較例24	比較例25	比較例26
重合体試料番号	(28)	(28)	(28)	(28)	(28)	(28)	(28)	(28)
発泡剤種	ホウ酸	ホウ酸	ホウ酸	ゼオライト	ホウ酸	ホウ酸	ADCA	ADCA
発泡剤部数(部)	5	6	8	5	1.5	32	2	5
発泡性	発泡倍率(倍)	11.5	11.8	11.4	4.2	2.4	3.2	2.4
	セル形態	○	○	○	△	×	○	×

表 12 の結果より、加熱することにより水蒸気を発生する物質を本発明の範囲内で配合した実施例 53～57 の組成物は、良好な発泡性を有していたが、比較例 24 のように本発明の範囲をこえて配合部数を増やして使用した場合には十分な発泡性が得られなかった。なお、実施例 57 のように、配合部数を 1.5 まで減少させると、発泡性は多少低下した。また、比較例 25、26 のように発泡剤として熱分解型有機発泡剤を単独で使用した場合にも十分な発泡性が得られなかった。

実施例 58～61 および 比較例 27

発泡剤として水とともに配合される熱分解型発泡剤の種類および配合部数を変えた場合の発泡性の違いについて評価するために、実施例 36 で用いた重合体試料 (28) のポリ塩化ビニル 100 部に対する配合部数を 10.0 部とし、熱分解型発泡剤の種類および配合部数を表 13 に記載のとおりに変えたほかは実施例 36 と同様にして成形体を得、発泡性の評価を行った。結果を表 13 に示す。

なお、表中 S B C は重炭酸ナトリウムを示す。

表 13

実施例番号		58	59	60	61	比較例 27
重合体試料番号		(28)	(28)	(28)	(28)	(28)
熱分解型発泡剤種 添加部数(部)		SBC 4	SBC 10	ADCA 1.5	ADCA 2	SBC 22
発泡性	発泡倍率(倍)	14.0	12.7	12.7	12.7	3.4
	セル形態	○	○	○	○	×

表 13 の結果より、本発明の範囲内で熱分解型発泡剤を配合した組成物は、良好な発泡性を有していたが、比較

例 29 のように本発明の範囲をこえて配合部数を増やして使用した場合には十分な発泡性が得られなかった。

実施例 62～66 および 比較例 28

発泡剤として加熱することにより水蒸気を発生する物質とともに配合される熱分解型発泡剤の種類および配合部数を変えた場合の発泡性の違いについて評価するために、実施例 40 で用いた重合体試料 (28) のポリ塩化ビニル 100 部に対する配合部数を 10.0 部とし、熱分解型発泡剤の種類および配合部数を表 14 に記載のとおりに変えたほかは実施例 40 と同様にして成形体を得、発泡性の評価を行った。結果を表 14 に示す。

表 14

実施例番号		62	63	64	65	66	比較例 28
重合体試料番号		(28)	(28)	(28)	(28)	(28)	(28)
水を発生する物質 添加部数(部)		ホウ酸 4	ホウ酸 4	ホウ酸 4	ホウ酸 4	ゼオライト 5	ホウ酸 15
熱分解型発泡剤種 添加部数(部)		SBC 4	SBC 10	ADCA 2	ADCA 2.5	ADCA 1.5	SBC 22
発泡性	発泡倍率(倍)	12.5	14.2	12.5	12.8	7.8	3.4
	セル形態	○	○	○	○	○	×

表 14 の結果より、本発明の範囲内で熱分解型発泡剤を配合した組成物は、良好な発泡性を有していたが、比較例 30 のように本発明の範囲をこえて配合部数を増やして使用した場合には十分な発泡性が得られなかった。

#### 産業上の利用可能性

本発明の発泡性塩化ビニル系樹脂組成物は、塩化ビニル系樹脂と特定の (メタ) アクリル酸エステル系共重合

体と水または水および熱分解型発泡剤を使用し、該（メタ）アクリル酸エステル系共重合体はメタクリル酸メチル50～100重量％とメタクリル酸メチルを除くメタクリル酸エステルおよびアクリル酸エステルの中から選ばれる単量体0～50重量％とこれらと共重合可能なビニル系単量体0～20重量％とからなる単量体混合物（a）50～100重量部を乳化重合して得られる（共）重合体のラテックスの存在下で、メタクリル酸メチル0～50重量％とメタクリル酸メチルを除くメタクリル酸エステルおよびアクリル酸エステルの中から選ばれる少なくとも1種の単量体50～100重量％とこれらと共重合可能なビニル系単量体0～20重量％とからなる単量体混合物（b）0～50重量部を合計量が100重量部となるように添加、重合して得られる重合体混合物であることを特徴とする（メタ）アクリル酸エステル系共重合体という特定の範囲内にあるものを特定量使用したものであるため、5～15倍以上という高倍率の発泡成形体を得られ、かつ、セル形態が良好である。

また、本発明の発泡性塩化ビニル系樹脂組成物は、前記水が加熱することにより発生した水蒸気であるため、5～10倍以上という高倍率の発泡成形体を得られ、かつ、セル形態が良好である。

## 請求の範囲

1. (A)塩化ビニル系樹脂100重量部と、(B)加工性改良剤として、メタクリル酸メチル50～100重量%とメタクリル酸メチルを除くメタクリル酸エステルおよびアクリル酸エステルの中から選ばれる単量体0～50重量%とこれらと共重合可能なビニル系単量体0～20重量%とからなる単量体混合物(a)50～100重量部を乳化重合して得られる(共)重合体のラテックスの存在下で、メタクリル酸メチル0～50重量%とメタクリル酸メチルを除くメタクリル酸エステルおよびアクリル酸エステルの中から選ばれる少なくとも1種の単量体50～100重量%とこれらと共重合可能なビニル系単量体0～20重量%とからなる単量体混合物(b)0～50重量部を合計量が100重量部となるように添加、重合して得られる重合体混合物である(メタ)アクリル酸エステル系共重合体0.5～30重量部と、(C)発泡剤として水0.5～15重量部および熱分解型発泡剤0～20重量部からなる発泡性塩化ビニル系樹脂組成物。
2. 前記水が、物質0.5～30重量部を加熱することにより発生した水蒸気である請求の範囲第1項記載の発泡性塩化ビニル系樹脂組成物。
3. 加工性改良剤(B)が、メタクリル酸メチル50～100重量%とメタクリル酸メチルを除くメタクリル酸エステルおよびアクリル酸エステルの中から選ばれる単量体0～50重量%とこれらと共重合可能なビニル系単量体0～20重量%とからなる単量体混合物(a)50～100重量部を乳化重合して得られ、かつ該重合体0.1gを

100mlのクロロホルムに溶解した溶液の30℃における比粘度が0.7以上である（共）重合体のラテックスの存在下で、メタクリル酸メチル0～50重量%とメタクリル酸メチルを除くメタクリル酸エステルおよびアクリル酸エステルの中から選ばれる少なくとも1種の単量体50～100重量%とこれらと共重合可能なビニル系単量体0～20重量%とからなる単量体混合物(b)0～50重量部を合計量が100重量部となるように添加、重合して得られる重合体混合物で、該重合体混合物0.1gを100mlのクロロホルムに溶解した溶液の30℃における比粘度が0.5以上である（メタ）アクリル酸エステル系共重合体である請求の範囲第1項記載の発泡性塩化ビニル系樹脂組成物。



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/06236

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl.<sup>7</sup> C08J9/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> C08J9/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2000
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2000	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 50-126071, A (Rohm and Haas Company), 03 October, 1975 (03.10.75), Claims & US, 3983296, A	1-3

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
04 December, 2000 (04.12.00)Date of mailing of the international search report  
12 December, 2000 (12.12.00)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08J9/04

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08J9/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2000年

日本国実用新案登録公報 1996-2000年

日本国登録実用新案公報 1994-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 50-126071, A (ローム アンド ハース カンパニー), 03. 10月. 1975 (03. 10. 75), 特許請求の範囲 & US, 3983296, A	1-3

☐ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

04. 12. 00

国際調査報告の発送日

12.12.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

内田 靖恵



4J

9553

電話番号 03-3581-1101 内線 3457



.

.

3  
4  
5  
6